

Д. т. н. Г. Д. Семченко (✉), к. т. н. Д. А. Бражник, В. В. Повшук,  
И. Н. Рожко, Е. Е. Старолат, К. П. Вернигора

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.32.092.94:546.74-31

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО АНТИОКСИДАНТА ДЛЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Представлены результаты исследования физико-химических процессов, происходящих при нагревании синтезированного прекурсора антиоксиданта — соли оксалата никеля. Показано, что уже после нагрева при 300 °С происходит образование NiO, который является антиоксидантом. Соль до и после термообработки при 300–500 °С может использоваться как антиоксидант.

**Ключевые слова:** периклазоуглеродистые огнеупоры, антиоксидант, NiO, прекурсор, оксалат никеля.

**П**овышению устойчивости к коррозии шлаком, к термоударам, к снижению смачиваемости и термическому расширению при введении графита в огнеупорные материалы противостоит его низкая стойкость к окислению при температурах выше 600 °С. Поэтому вопрос увеличения срока службы всех углеродсодержащих огнеупоров, в том числе периклазоуглеродистых (ПУ), прямо связан с предотвращением окисления углерода.

Для защиты углерода от окисления в состав огнеупоров вводят антиоксиданты [1], обладающие большим сродством к кислороду, количество которых оптимизируют для каждого вида изделий и, как правило, их содержание не превышает 6 % [2]. Роль антиоксидантов в составе ПУ огнеупоров заключается в том, что эти вещества определяют протекание химических реакций, связывающих углерод в сложные карбидные и оксикарбидные соединения, т. е. изменяют направленность реакций окисления и графитизации углеродистой составляющей. Добавляемые в качестве антиоксидантов металлы задерживают окисление углерода за счет сокращения количества кислорода или в результате формирования на поверхности углеродной фазы пассивирующего слоя [3]. Чаще всего применяют такие антиоксиданты, как Al, Si, Mg, или антиоксиданты на основе карбидов, например  $B_4C$  и  $SiC$ , а также  $(NaPO_3)_n$ ,  $H_2BO_3$  и др. [2, 4].

Оптимальное количество каждой широко известной добавки антиоксиданта зависит от его

пористости, а эффективность действия по степени защиты от окисления располагается в ряд [2]:  $(NaPO_3)_n \rightarrow Fe \rightarrow SiC \rightarrow Al_{\text{шлак}} \rightarrow H_2BO_3 \rightarrow Si \rightarrow Al_{\text{пудра}} \rightarrow Al_{\text{втор}} \rightarrow B_4C$ . Антиоксиданты вводят совместно со связующими компонентами, которые способствуют их равномерному распределению в шихте огнеупора [5, 6]. При выборе антиоксиданта следует учитывать как их достоинства, так и недостатки. В качестве антиоксиданта для ПУ огнеупоров обычно применяют алюминий [7], наибольшее действие которого проявляется при температуре выше 1100 °С; аналогично ведет себя металлический кремний. В процессе службы металлический алюминий не только окисляется, но и взаимодействует с углеродом с образованием карбида алюминия  $Al_4C_3$  [3, 7]. Так как Al и  $Al_4C_3$  обладают большим сродством к кислороду, они легче окисляются кислородом и оксидом железа шлаков, что снижает скорость окисления углерода [8]. Известно, что антиоксидантные свойства алюминия возрастают при совместном использовании его с другими антиоксидантами.

Продукты окисления металлического алюминия в ПУ изделиях вступают в химическую реакцию с дисперсным периклазом связки огнеупора и образуют шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ , синтезом которой объясняется повышение коррозионной стойкости огнеупора, однако при концентрации Al > 3 % наблюдается разрыхление изделий, связанное с объемными изменениями при синтезе  $MgO \cdot Al_2O_3$ , некомпенсированными пористой структурой огнеупора [2].

Металлический магний, который используют в качестве антиоксиданта, сразу же окисляется с образованием MgO по реакции [9]  $2Mg + O_2 = 2MgO$ , отлагаясь в виде плотной зоны вторичного периклаза, способствует снижению проник-

✉  
Г. Д. Семченко  
E-mail: sgd.ceram@mail.ru

новения шлака в огнеупор. В качестве антиоксиданта используют также алюминиево-магниевый сплав эвтектического состава, который упрочняет внутреннюю структуру огнеупора в службе при высоких температурах за счет образования карбидов, а впоследствии — шпинели, что сопровождается образованием поблизости от рабочей поверхности огнеупорного слоя, уплотненного  $MgO$  и  $MgO \cdot Al_2O_3$  [5]. Смесь металлического алюминия и кремния также применяют в качестве антиоксиданта при производстве ПУ огнеупоров. При использовании  $SiC$  в качестве антиоксиданта в ПУ изделиях его оптимальное количество не должно превышать 5 % [10], так как с дальнейшим повышением содержания  $SiC$  свойства изделий ухудшаются вследствие образования в больших количествах  $SiO_2$ . При введении элементарного бора в качестве антиоксиданта последний вступает во взаимодействие с углеродом по реакциям [9]  $4B + C \rightarrow B_4C$ ,  $B_4C + 6CO \rightarrow 2B_2O_3 + 7C$  и  $3MgO + B_2O_3 \rightarrow 3MgO \cdot B_2O_3$ .

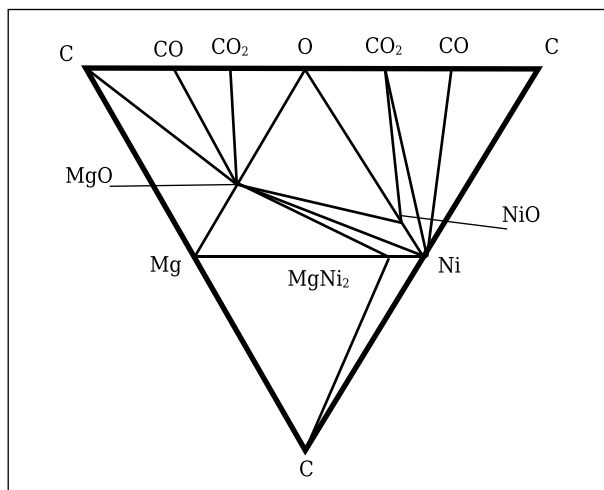


Рис. 1. Развернутый вид строения диаграммы состояния Mg-Ni-O-C

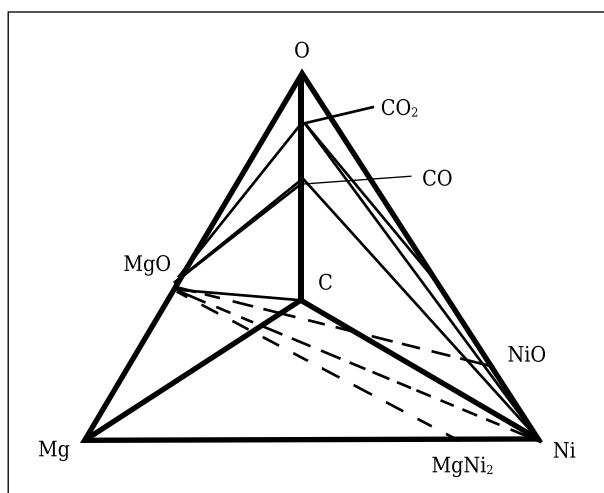


Рис. 2. Суболидусное строение диаграммы состояния системы Mg-Ni-O-C

Использование золь-гель композиций и ультрадисперсных порошков для защиты углерода от окисления представляется перспективным направлением [2]. Этилсиликаты используют как в виде самостоятельной добавки в составе углеродистых масс, так и в составе связующих для углеродсодержащих шихт.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома никеля  $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ; степени окисления бывают +2, редко +1, +3 и +4. Металлический никель может окисляться до  $NiO$  и  $NiO_2$ ; предполагают, что может образовываться и  $Ni_2O_3$ . Структура  $NiO$  при комнатной температуре соответствует ромбоэдрической сингонии, выше  $200^\circ C$  становится кубической. Имеются сообщения о получении оксидов никеля состава  $NiO_{1,33-2,00}$ . Предполагают, что механизм образования этих фаз сводится к диффузии никеля из объема к поверхности и связыванию их с кислородом в неупорядоченные фазы  $NiO_x$  ( $x > 1$ ). По данным РФА и измерения электропроводности предполагается, что в решетке  $NiO$  может растворяться избыток кислорода с заполнением не занятых никелем узлов или междоузлий [11]. Ионов металла не хватает в  $NiO$ . Это означает, что какой-то узел решетки свободен. Чтобы решетка осталась нейтральной при отсутствии в ней атомов металла, два заряда надо перенести на другие ионы. Поэтому на соседние ионы никеля переходят 2 электрона, и в решетке возникают трехзарядные ионы никеля [12]. Следовательно, при окислении возможно образование  $Ni_2O_3$ . Взаимодействие никеля с кислородом начинается от  $500^\circ C$ . В мелкодисперсном состоянии  $Ni$  на воздухе пирофорен [13]. Поэтому вводить  $Ni$  в качестве антиоксиданта в металлическом виде в огнеупоры опасно.

Встает вопрос: в виде чего вводить никельсодержащий прекурсор антиоксиданта в ПУ массы. Исследования показали [14], что введение неорганических солей никеля совместно с модифицирующей поверхность графита золь-гель композицией дает возможность вводить достаточно малое количество антиоксиданта. Введение  $NiCl_2$  или  $NiSO_4$  приводит к одинаковому влиянию на физико-механические свойства термообработанных при  $180-200^\circ C$  образцов огнеупоров. Возможность использования в качестве антиоксиданта никеля мало известна. Сведения о его применении в составе ПУ огнеупоров были представлены на научно-техническом совещании в Белгороде (2008 г.). Это стало причиной исследований, касающихся использования различных никельсодержащих прекурсоров в составе огнеупоров и их влияния на свойства и стойкость ПУ материалов в службе.

Термодинамические исследования диаграммы состояния системы  $Mg-Ni-O-C$ , которая в развернутом виде показана на рис. 1 и 2, показали, что никель может сосуществовать в ПУ

огнеупорах с углеродом (при его максимальном количестве), с CO, CO<sub>2</sub> и NiO. Но при снижении количества никеля в результате образования NiO существование никеля с углеродом становится невозможным. Роль антиоксиданта после синтеза NiO играет уже последний, превращаясь при взаимодействии с кислородом в другие оксиды никеля с большей валентностью металла. В связи с невозможностью контроля кислорода в технологических условиях службы ПУ материалов необходимо осуществлять синтез составов, ограниченных составами MgO, Ni, NiO, MgNi<sub>2</sub> и MgO.

В качестве антиоксиданта можно использовать никель или оксид никеля, прекурсором которых могут быть как неорганические, так и органические соли никеля. В качестве прекурсоров никельсодержащего антиоксиданта были опробованы неорганические соли NiCl<sub>2</sub> и NiSO<sub>4</sub> и органические соли, например оксалат никеля. Отсутствие последнего в настоящее время в продаже вызвало необходимость синтезировать авторам статьи оксалат никеля самостоятельно.

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу и физико-химическим превращениям синтезированного органического прекурсора никельсодержащего антиоксиданта. В качестве прекурсоров использовали неорганические соли NiCl<sub>2</sub> (ГОСТ 4088) и NiSO<sub>4</sub> (ГОСТ 4055) и органические соли, которых в настоящее время в продаже не оказалось. Это вызвало необходимость синтезировать оксалат или цитрат никеля самостоятельно. Для синтеза органического прекурсора — оксалата никеля (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) использовали неорганическую соль сульфат никеля NiSO<sub>4</sub> (ГОСТ 4055) и органический компонент — щавелевую кислоту HOOC-COOH (ГОСТ 22180). Вместо щавелевой кислоты пробовали использовать оксалат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (ГОСТ 5712). Протекание реакции взаимодействия этих компонентов реакции зависит от pH водного раствора и соотношения компонентов взаимодействия: щавелевой кислоты и сульфата никеля. Готовили растворы исходных компонентов, сливали их и при помощи пропеллерной мешалки перемешивали, постоянно наблюдая за протеканием реакции взаимодействия. Исследовали растворимость исходных компонентов в водном растворе от pH (на pH-метре милливольтметре pH-121) и соотношения реагирующих компонентов для получе-

ния осадка синтезирующегося оксалата никеля. Установлены технологические параметры, способствующие полному синтезу оксалата никеля из исходных компонентов (см. таблицу).

Установлено, что самый большой выход нерастворимого оксалатного осадка из щавелевой кислоты и сульфата никеля получен при соотношении щавелевой кислоты к сульфату никеля 1:1 при pH 1–2. После образования осадка раствор выдерживали при комнатной температуре 10–12 ч, затем осадок помещали в эмалированный противень и выдерживали несколько суток на воздухе для испарения воды. Далее осуществляли дифференциальный термический анализ (ДТА) осадка на приборе ОД-103М. После выявления эндотермических и экзотермических пиков свежий осадок синтезированной соли никеля термообработывали при температурах, превышающих температуры этих пиков на 20 °С, для определения фазового состава порошка при этих температурах.

Проведенный рентгенофазовый анализ термообработанного при разных температурах осадка, полученного при синтезе оксалата никеля, на ДРОН-3М позволил идентифицировать только пики, отвечающие фазе NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (оксалат никеля). Пики достаточно расширены и имеют некоторую размытость. Режим рентгенофазового анализа: излучение Cu K<sub>α</sub>, высокое напряжение — 35 кВ, анодный ток 20 мА, Ni-фильтр диапазон 1 × 10<sup>3</sup> имп/с, постоянная времени 2,5 с, скорость движения детектора 1 град/мин, скорость диаграммной ленты 300 мм/ч (ТУ 25-5.52420–79); идентификацию порошковых рентгенограмм проводили на базе картотеки Международного центра дифракционных данных (JCPDS-ICDD) термообработанного при разных температурах осадка, полученного при синтезе оксалата никеля из сульфата никеля со щавелевой кислотой (рис. 3). Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что при указанном выше соотношении компонентов NiSO<sub>4</sub> и HOOC-COOH в реагирующем растворе при pH = 2 была синтезирована чистая соль оксалата никеля.

Далее исследовали физико-химические процессы, происходящие при нагревании оксалата никеля, которые должны проходить при его использовании в качестве прекурсора антиоксиданта никеля в составе ПУ огнеупоров в службе, так как при изготовлении этих огнеупоров температура нагрева масс не превышает 200 °С. До

**Исходные реактивы и их соотношение с сульфатом никеля для синтеза никелевых солей, мол. %**

Щавелевая кислота	Оксалат аммония	Соотношение компонентов реакции	pH	Сульфат никеля	Примечание
1	0	1 : 1	1–2	1	Осадок через 10 мин
0,5	0	0,5 : 1	1–2	1	Осадок через 2 мин
2	0	2 : 1	0–1	1	Сразу мутность
0	1	1 : 1	5–6	1	Неполная растворимость

200 °С могут выделяться остатки воды раствора и часть кристаллизационной воды. Дальнейшие превращения будут происходить в процессе службы огнеупоров. Химическая реакция термического разложения оксалата никеля в предельных углеводородах происходит при 320–350 °С [15], в атмосфере газообразных продуктов разложения соли и, вероятно, в процессе плавки стали также будет сопровождаться образованием никеля [16] по реакции  $\text{NiC}_2\text{O}_4 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$ . Если реакция протекает на воздухе (при проведении ДТА), то должен образовываться оксид никеля по реакции  $\text{NiC}_2\text{O}_4 = \text{NiO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ .

На рис. 4 показаны результаты ДТА осадка, полученного при синтезе оксалата никеля. По данным термограммы были установлены температурные интервалы, в которых осуществлялось выделение адсорбированной и кристаллизационной воды, а также интервал превращения оксалата в порошкообразный Ni и его оксид. Удаление остаточной воды из осадка синтезированной соли оксалата никеля начинается от 40 °С и заканчивается в интервале 140–180 °С. При 220 °С начинается выделение адсорбционной воды, максимум достигается при 260 °С. С началом удаления воды из осадка начинаются потери массы сразу от 40 °С. При 360 °С происходит разложение оксалата никеля на никель и  $\text{CO}_2$ . Так как ДТА проводили в атмосфере воздуха, то сразу имел место экзотермический эффект окисления никеля в оксид с выделением и  $\text{CO}$ , и  $\text{CO}_2$ . Процессы превращений после 360 до 520 °С сопровождались большой потерей массы осадка. Выше 560 °С отмечался незначительный прирост массы, связанный с окислением порошка и дальнейшим образованием NiO. Таким образом, на кривой ДТА при нагревании осадка синтезированной соли оксалата никеля присутствовали три эндотермических эффекта (при 140, 260 и 360 °С) и один экзотермический (при 450 °С).

Известно, что при разложении соли никеля возможно протекание реакции [17] диспропорционирования углерода (реакция Белла – Будара):  $2\text{CO г} = \text{C тв} + \text{CO}_2 \text{ г}$ . Учитывая вышесказанное, можно допустить при разложении оксалата никеля образование при нагревании выше 560 °С углерода в виде как графита, так и сажи, что также даст прирост массы при превращении осадка соли. На кривой ДТА выше 560 °С отмечается незначительный прирост массы, связанный с дальнейшим образованием NiO и, возможно, углерода по реакции Белла – Будара.

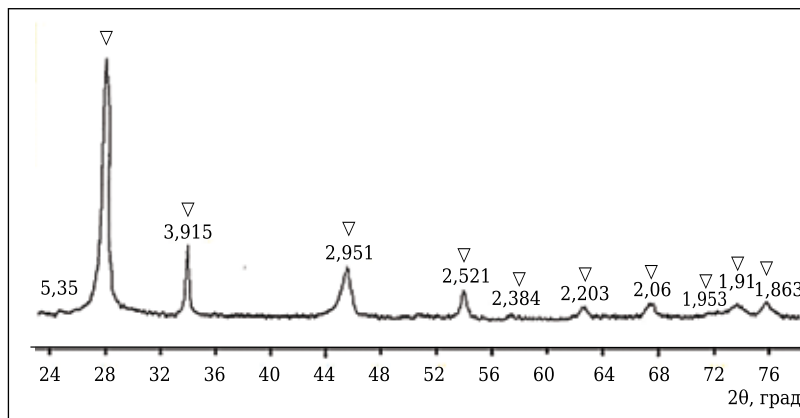


Рис. 3. Рентгенограмма осадка соли никеля, синтезированной из сульфата никеля и щавелевой кислоты; ∇ — оксалат никеля

Рентгенограммы продуктов термодеструкции синтезированного оксалата никеля после термообработки при разных температурах после соответствующих термоэффектов показаны на рис. 5. Подтверждено, что при нагревании оксалата никеля в интервале 300–520 °С образуется NiO, но образующиеся промежуточные продукты при термодеструкции соли никеля разлагаются не полностью, возможно, взаимодействуют между собой с синтезом веществ неустановленного нами состава. После нагревания до 1000 °С образуется

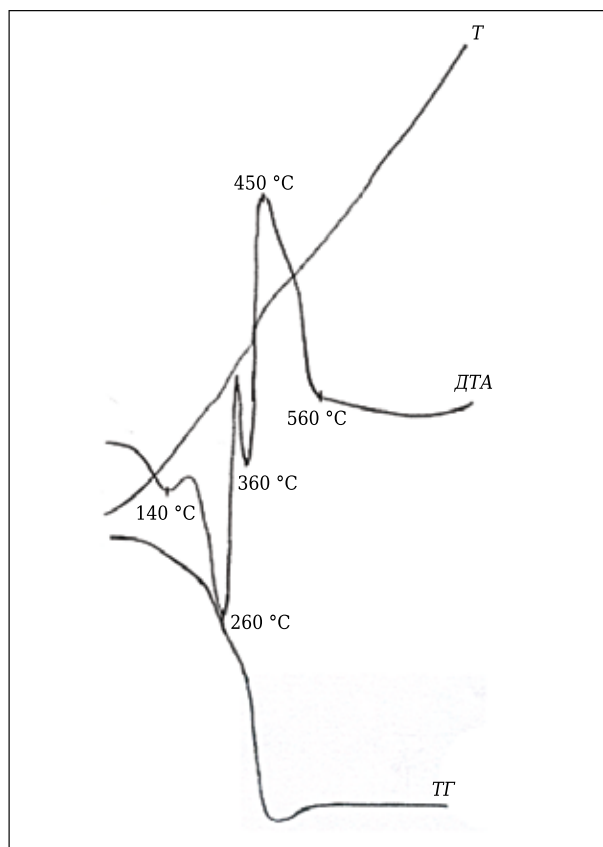


Рис. 4. Кривые ДТА осадка синтезированной соли оксалата никеля

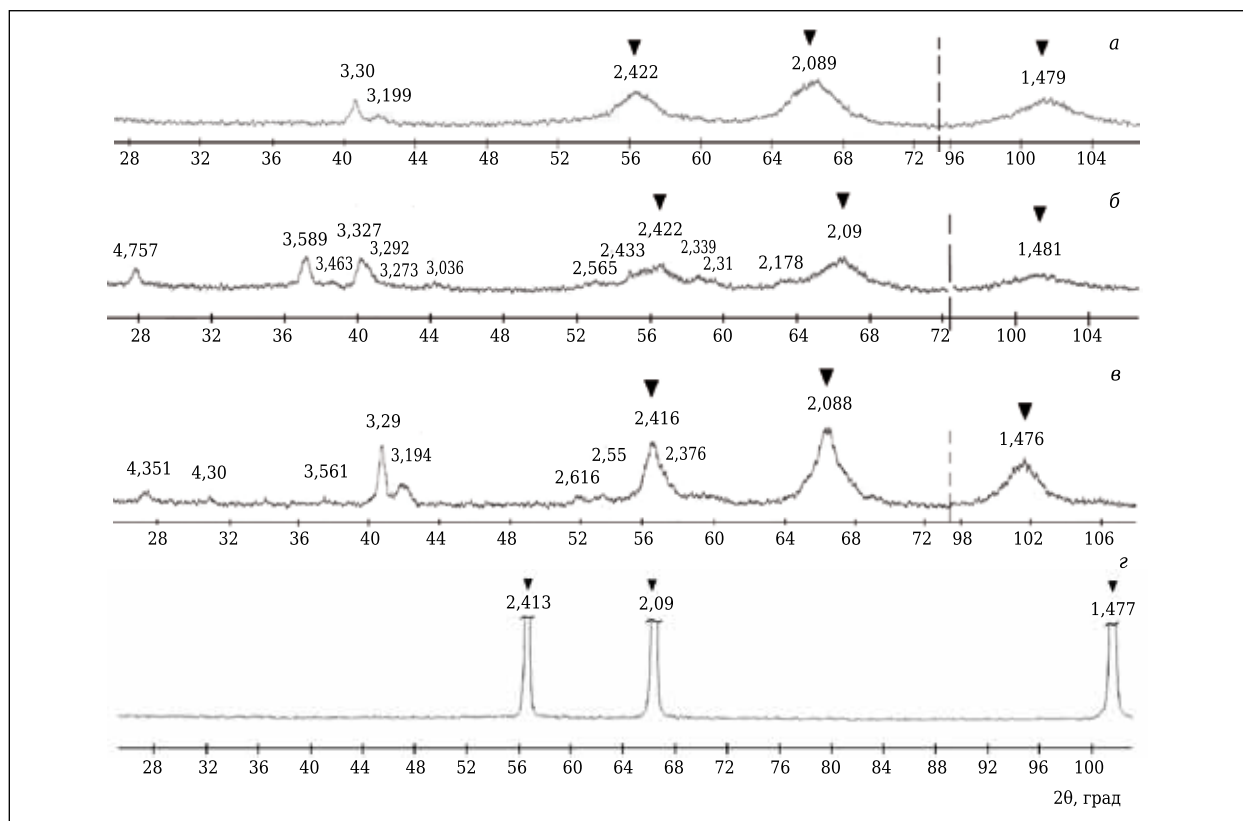


Рис. 5. Рентгенограмма осадка соли оксалата никеля после термообработки при 300 (а), 400 (б), 520 (в) и 1000 °С (г); ▼ — NiO

чистый NiO (см. рис. 5), так как ниже  $2\theta = 52$  град пики каких-либо других соединений отсутствуют. Следовательно, хорошо выкристаллизованный антиоксидант сохраняется и в составе ПУ огнеупоров, выполняя свои антиоксидантные функции.

Таким образом, использование оксалата никеля как антиоксиданта является возможным, поскольку при нагревании футеровки из ПУ огнеупоров на модифицированной фенолоформальдегидной смоле комплексным антиоксидантом из соли оксалата никеля сначала будет образовываться никель, который, проявляя антиоксидантные свойства, будет окисляться до NiO, а возможно, и до  $Ni_2O_3$ . Проведенные исследования показали, что органический прекурсор в виде оксалата никеля превращается при нагревании в никель, который начинает окисляться

в оксид никеля уже при температуре около 300 °С. Поэтому использовать в качестве прекурсора антиоксиданта, вероятно, можно оксалат никеля до и после низкотемпературной термообработки осадка, полученного в результате синтеза соли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен синтез органического прекурсора никелевого антиоксиданта и исследовано превращение осадка, полученного при синтезе оксалата никеля, при разных температурах термообработки. Показано, что оксалат никеля при нагревании начинает превращаться в оксид никеля при температуре около 300 °С. В качестве антиоксиданта можно использовать, по-видимому, как оксалат никеля, так и никель и оксид никеля.

## Библиографический список

1. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1982. — 208 с.
2. Кащеев, И. Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
3. Суворов, С. А. Влияние параметров состояния на фазовые превращения периклазовых карбонированных огнеупоров / С. А. Суворов, В. А. Мусевич, Ф. Р. Иксанов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 10. — С. 44–50.
4. Суворов, С. А. Effect of parameters of state on phase transitions of carbonized periclase refractories / S. A.

- Suvorov, V. A. Musevich, F. R. Iksanov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 5. — P. 362–367.
4. Yamaguchi, A. The development of the self-repairing refractories / A. Yamaguchi // Proc. World refractory congress, 27–29 jun. 2004, Singapore. — Singapore, 2004. — P. 1–5.
5. Zhang, S. Thermochemistry and microstructures of MgO–C refractories containing various antioxidants / S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 8. — P. 1037–1047.



6. Пат. 25805 Україна, МПК<sup>6</sup> С 04 В 35/035. Спосіб виготовлення периклазовуглецевих вогнетривів / Родгольц Ю. С., Аксельрод Л. М., Ентін В. І. [та ін.] ; заявник та патентовласник Б.М.Б.-С.Д. Трейдінг Корпорейшн Лімітед. — № 98105217 ; заявл. 02.10.1998 ; опубл. 28.02.2000, Бюл. № 1.

7. **Sadrnezhaad, S. K.** Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory / S. K. Sadrnezhaad, Z. A. Nemati, S. Mahshid [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 509–515.

8. **Можжерин, А. В.** Эволюция дизайна и стойкости футеровки 150-т сталеразливочных ковшей / А. В. Можжерин, В. А. Мусевич, А. П. Дука [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 1. — С. 5–14.

**Mozzherin, A. V.** The design and resistance evolution of 150-ton ladles lining / A. V. Mozzherin, V. A. Musevich, A. P. Duka [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 1–9.

9. **Кривокрыотов, Е. В.** Высокоуглеродистые связующие технологии огнеупорных изделий и коррозионно-стойкой керамики / Е. В. Кривокрыотов, А. Г. Гурьев, Б. И. Поляк // Стекло и керамика. — 1998. — № 5. — С. 12–15.

10. **Murata, K.** Oxidizing prevention of MgO-C bricks for converted / K. Murata, T. Matsui, K. Kono // Taikabutsu Overseas. — 1991. — Vol. 11, № 2. — P. 17–22.

11. **Рябухин, А. Г.** Окисление никеля на воздухе с образованием твердых пленок / А. Г. Рябухин, Е. Г. Новоселова // Вестник ЮУрГУ. — 2005. — № 10. — С. 34–40.

12. **Марголис, Л. Я.** Волшебная палочка химии / Л. Я. Марголис. — М. : Наука, 1964. — 119 с.

13. **Полинг, Л. Н.** Химия / Л. Н. Полинг. — М. : Наука, 1985. — 473 с.

14. **Бражник, Д. А.** Использование никелевых антиоксидантов в составе периклазоуглеродистых огнеупоров / Д. А. Бражник, Г. Д. Семченко, И. И. Рожко [и др.] // Вестник НТУ ХПИ. — 2014. — № 53. — С. 9–13.

15. Пат. 2468892 РФ, В 22 F 9/30. Способ получения ультрадисперсных порошков металлов термическим разложением оксалатов в предельных углеводородах / Ильин А. П., Пивоваров Д. А., Голубчикова Ю. Ю. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» ; заявл. 20.09.11 ; опубл. 10.12.12.

16. Окисление металлов. В 2 т. ; под ред. Ж. Бенара ; пер. с фр. — М. : Металлургия. Т. 1, 1968. — 499 с. ; Т. 2, 1969. — 444 с.

17. **Вацура, К. В.** Именные реакции в органической химии : справочник / К. В. Вацура, Г. А. Мищенко. — М. : Химия, 1976. — 528 с. ■

Получено 26.10.15

© Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник,  
В. В. Повшук, И. Н. Рожко, Е. Е. Старолат,  
К. П. Вернигора, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Ceramics Expo — выставка по керамике 2016

26–28 апреля 2016 г.  
г. Кливленд, США



### Тематика:

- Высокотемпературная керамика: Материал для службы в экстремальных условиях
- Техническая керамика и стекло для энергетики. Производство и хранение
- Применение высокотехнологичной керамики и стекла в медицине
- Композиты с керамической матрицей
- Литье под давлением, прессование
- Получение и применение наноматериалов

[www.ceramicsexpousa.com](http://www.ceramicsexpousa.com)

